

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38362

(P2000-38362A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 7 C 35/37		C 0 7 C 35/37	4 H 0 0 6
27/02		27/02	
29/80		29/80	
67/03		67/03	
67/08		67/08	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-206068	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成10年7月22日(1998.7.22)	(72) 発明者	山口 真男 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	小早川 隆 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		F タ-ム(参考)	4H006 AA02 AC48 AD11 AD30 FC36 FE12 KA02 KA03 KA06 KE20

(54) 【発明の名称】 昇華性アダマンタノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体用レジスト材料の原料として有用な高純度のアダマンタノールを効率的に得る方法を提供する。

【解決手段】 1-アダマンタノール等の昇華性アダマンタノール又は当該昇華性アダマンタノールのアルコキシドを酢酸等のカルボン酸系化合物；酢酸メチル等のエステル系化合物；無水酢酸等の酸無水物系化合物などのアルコール反応性化合物又はクロロギ酸エチル等のカーボナート系化合物；トリメチルシリルクロリド等のシラン系化合物などのアルコキシド反応性化合物と反応させて融解性のアダマンタノール誘導体とした後に、得られた融解性のアダマンタノール誘導体を蒸留精製し、次いで蒸留精製された融解性のアダマンタノール誘導体を加水分解法等により前記昇華性アダマンタノールに変換する。

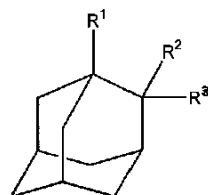
【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドをそれぞれアルコール反応性化合物又はアルコキシド反応性化合物と反応させて融解性のアダマンタノール誘導体とした後に、得られた融解性のアダマンタノール誘導体を蒸留精製し、次いで蒸留精製された融解性のアダマンタノール誘導体を前記昇華性アダマンタノールに変換することを特徴とする昇華性アダマンタノールの製造方法。

【請求項2】 昇華性アダマンタノールが下記一般式

(1)

【化1】

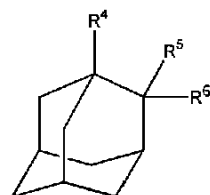


(1)

(式中、R¹及びR²は、それぞれ水素原子、水酸基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R¹又はR²の何れか一方は水酸基であり、他方は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R³は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。)で示されるアダマンタノールである請求項1記載の昇華性アダマンタノールの製造方法。

【請求項3】 融解性のアダマンタノール誘導体下記一般式(2)

【化2】



(2)

(式中、R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、或いは(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、R⁴又はR⁵の何れか一方は、低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、又は(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、他方は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R⁶は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。)で示されるアダマンタノール誘導体である請求項2記載の昇華性アダマンタノールの製造方法。

【請求項4】 (メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化物と、請求項1記載の製造方法で得た昇華性アダマンタノールとを反応させることを特徴とするアダマンチル(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度のアダマンタノールを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1-アダマンタノールや2-アダマンタノール等のアダマンタノールは、医薬品原料等として使用されている。

【0003】近年、アダマンタノールやアダマンタノールのアルコキシド(以下、アダマンタノール類ともいう。)を原料として得られるアダマンチル(メタ)アクリレートのポリマーには、半導体製造プロセスにおけるドライエッチング耐性が高いことが報告され、半導体用レジスト材料としての可能性が注目されている。

【0004】一般に、半導体用レジスト材料用途に用いる化合物は高純度であることが要求されており、上記アダマンチル(メタ)アクリレートにおいても半導体用レジスト材料として使用する場合には高純度のものが要求される。

【0005】該アダマンチル(メタ)アクリレートは、一般にアダマンタノールと(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化物との反応により製造できることが知られているが、反応生成物であるアダマンチル(メタ)アクリレートは重合活性があるため、蒸留等の方法により精製するのが困難である。このため、高純度のアダマンチル(メタ)アクリレートを得るためには高純度のアダマンタノールを用いる必要がある。

【0006】ところが、アダマンタノールは一般には昇華性の固体であり、このような昇華性の固体を効率よく精製する方法はこれまで知られていなかった。

【0007】即ち、アダマンタノールのような昇華性の固体の精製法としては、従来、再結晶法や昇華法が知られているが、再結晶法では不揮発性の金属塩等が結晶中に取り込まれこれら金属塩を除去するのが困難であると言う問題があり、昇華法ではアダマンタノールの製造原料であるアダマンタンも同様に昇華性の固体であることから、これを取り除くことは難しいと言う問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このように効率的な精製方法が知られていなかった昇華性のアダマンタノールについて、効率的な精製方法を採用して高純

度の昇華性アダマンタノールを製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

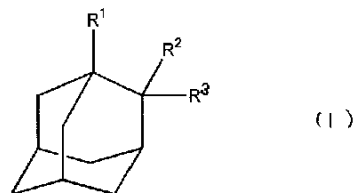
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、アダマンタノールを一旦融解性の誘導体に変換し、該誘導体を蒸留によって精製した後、精製された誘導体を再びアダマンタノールに変換することにより、昇華性のアダマンタノールを効率よく精製できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドをそれぞれアルコール反応性化合物又はアルコキシド反応性化合物と反応させて融解性のアダマンタノール誘導体とした後に、得られた融解性のアダマンタノール誘導体を蒸留精製し、次いで蒸留精製された融解性のアダマンタノール誘導体を前記昇華性アダマンタノールに変換することを特徴とする昇華性アダマンタノールの製造方法である。

【0011】例えば、下記一般式(1)

【0012】

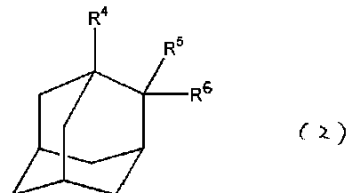
【化3】



【0013】(式中、R¹及びR²は、それぞれ水素原子、水酸基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R¹又はR²の何れか一方は水酸基であり、他方は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R³は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。)で示される昇華性アダマンタノールを、例えば下記一般式(2)

【0014】

【化4】



【0015】(式中、R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフランオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、或いは(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、R⁴又はR⁵の何れか一方

は、低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフランオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、又は(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、他方は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R⁶は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。)で示される融解性アダマンタノール誘導体に変換した後、該アダマンタノール誘導体を蒸留精製し、次いで蒸留精製された当該アダマンタノール誘導体を前記一般式(1)で示される昇華性アダマンタノールに変換することにより、高純度の昇華性アダマンタノールを効率よく製造することが出来る。

【0016】上記本発明の製造方法で製造された高純度の昇華性アダマンタノールは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化合物と反応させることによりアダマンチル(メタ)アクリレートを与えることが出来る。このような方法で製造されたアダマンチル(メタ)アクリレートのポリマーには、半導体製造プロセスにおけるドライエッチング耐性が高いという特徴を有する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法では、先ず、昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドをそれぞれアルコール反応性化合物又はアルコキシド反応性化合物と反応させて融解性のアダマンタノール誘導体に変換する。

【0018】ここで、原料となる昇華性アダマンタノールとは、昇華性を有し、アダマンタン骨格を有するアルコールであれば特に限定されないが、半導体レジスト材料として直鎖状ポリマーを得るためには、1位または2位にひとつだけ水酸基があるのが好適である。本発明で好適に使用できる昇華性アダマンタノールとしては、前記一般式(1)で示されるアダマンタノールが挙げられる。

【0019】前記一般式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ水素原子、水酸基、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R¹又はR²の何れか一方は水酸基であり、他方は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R³は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。ここで、炭素数1～6のアルキル基を具体的に例示すれば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0020】前記一般式(1)で示されるアダマンタノールを具体的に例示すれば、1-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノール、1-エチル-2-アダマンタノール、1,2-ジメチル-2-アダマンタノール、1-シクロヘキシル-2-メチル-2-アダマン

タノール等が挙げられる。

【0021】これらアダマンタノールは、対応するアダマンタノンの還元や対応するオレフィンの水和反応、対応するアダマンタンの酸化等によって得ることが出来る。このような方法で得られるアダマンタノールの純度は、通常70から90モル%程度であり、不純物として原料やポリマー、金属塩等を含んでいるものが多い。

【0022】また、本発明では、原料として、上記昇華性のアダマンタノールに変えて、該昇華性のアダマンタノールのアルコキシドを使用することもできる。ここで、上記昇華性のアダマンタノールのアルコキシドとは、アダマンタノールの水酸基の水素原子がリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム亜鉛、カドミウム等の金属で置換された化合物、または、水酸基のプロトンが4級アンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム等のオニウム塩で置換された化合物を意味する。本発明で好適に使用できる該アルコキシドとしては前記一般式(1)においてR¹又はR²に存在する水酸基の水素原子が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等の金属で置換されたものが挙げられる。具体的には、ナトリウム 1-アダマンタノキシド、リチウム 2-メチル-2-アダマンタノキシド、マグネシウム 2-メチル-2-アダマンタノキシドブロミド等が挙げられる。

【0023】本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法においては、前記昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドをそれぞれアルコール反応性化合物又はアルコキシド反応性化合物と反応させて融解性のアダマンタノール誘導体に変換する。

【0024】このとき使用するアルコール反応性化合物又はアルコキシド反応性化合物は、それぞれ前記昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドと反応可能で融解性のアダマンタノール誘導体を与える化合物であれば特に限定されない。しかしながら、本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法では蒸留によって精製した融解性のアダマンタノール誘導体を昇華性のアダマンタノールに再変換する必要がある、その時の変換効率を考慮すると、加水分解等の反応により容易に脱離可能な有機残基を有する化合物であるのが好適である。

【0025】本発明で好適に使用できる上記アルコール反応性化合物としては、酢酸、プロピオン酸、ピバル酸等のカルボン酸系化合物；酢酸メチル、プロピオン酸イソプロペニル、ピバル酸ジニトロフェニル等のエステル系化合物；無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物系化合物；塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ピバロイル等の酸塩化物系化合物；2,3-ジヒドロフランや3,4-ジヒドロ-2H-ピラン等のビニルエーテル系化合物；二炭酸ジターシャリーブチルやクロロギ酸エチル等のカーボナート系化合物；トリメチルシリルクロリド

やヘキサメチルジシラザン等のシラン系化合物が挙げられる。

【0026】また、本発明で好適に使用できる上記アルコキシド反応性化合物としては、酢酸メチル、プロピオン酸2,2,2-トリクロロエチル、ピバル酸ジニトロフェニル等のエステル系化合物；無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物系化合物；塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ピバロイル等の酸塩化物系化合物；クロロメチルメチルエーテル、ベンジルクロリド等のハロゲン化合物系化合物；二炭酸ジターシャリーブチルやクロロギ酸エチル等のカーボナート系化合物；トリメチルシリルクロリドやヘキサメチルジシラザン等のシラン系化合物が挙げられる。

【0027】原料となる昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドと上記アルコール反応性化合物又は上記アルコキシド反応性化合物との反応条件は、使用する原料及び反応試剤の種類に応じて適宜決定すればよいが、例えば次のようにして好適に行うことが出来る。

【0028】即ち、原料として昇華性アダマンタノールを用い、アルコール反応性化合物として酢酸、プロピオン酸、ピバル酸等のカルボン酸系化合物や酢酸メチル、プロピオン酸イソプロペニル、ピバル酸ジニトロフェニル等のエステル系化合物を用いた場合には、小過剰の(カルボン酸/エステル)系化合物を加え、触媒量の塩酸や硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸、または、触媒量の炭酸カリウムや炭酸セシウム、カリウムターシャリーブトキシド等の塩基を加えて0度から120度の温度で1時間から48時間反応させることによって得ることができる。

【0029】また、原料として昇華性アダマンタノールを用い、アルコール反応性化合物として無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物系化合物や塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ピバロイル等の酸塩化物系化合物、二炭酸ジターシャリーブチルやクロロギ酸エチル等のカーボナート系化合物を用いた場合には、小過剰の(酸無水物/酸塩化物/カーボナート)系化合物とピリジン、トリエチルアミン、メチルモルホリン等の三級アミン類を加えて0度から100度の温度で1時間から24時間反応させることによって得ることができる。

【0030】また、原料として昇華性アダマンタノールを用い、アルコール反応性化合物として2,3-ジヒドロフランや3,4-ジヒドロ-2H-ピラン等のビニルエーテル系化合物を用いた場合には、小過剰のビニルエーテル系化合物と触媒量の塩酸や硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸を加えて-20度から60度の温度で1時間から24時間反応させることによって得ることができる。

【0031】また、原料として昇華性アダマンタノールを用い、アルコール反応性化合物としてトリメチルシリ

ルクロリドやヘキサメチルジシラザン等のシラン系化合物を用いた場合には、小過剰のシラン系化合物を加えて（トリアルキルシリルクロリドの場合は、さらにピリジン、トリエチルアミン、メチルモルホリン等の三級アミン類を加えて）0度から100度の温度で1時間から24時間反応させることによって得ることができる。

【0032】また、原料として昇華性アダマンタノールのアルコキシドを用い、アルコール反応性化合物として酢酸メチル、プロピオン酸2,2,2-トリクロロエチル、ピバル酸ジニトロフェニル等のエステル系化合物や無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物系化合物、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ピバロイル等の酸塩化物系化合物、クロロメチルメチルエーテル、ベンジルクロリド等のハロゲン化物系化合物、二炭酸ジターシャリーブチルやクロロギ酸エチル等のカーボナート系化合物、トリメチルシリルクロリドやヘキサメチルジシラザン等のシラン系化合物を用いた場合には、小過剰の（酸無水物/酸塩化物/ハロゲン化物/カーボナート/シラン）系化合物を加えて-20度から120度の温度で1時間から48時間反応させることによって得ることができる。

【0033】このような方法により、前記原料である昇華性アダマンタノール又は該昇華性アダマンタノールのアルコキシドを融解性のアダマンタノール誘導体に変換することが出来る。例えば、原料として前記一般式

(1)で示されるアダマンタノールを使用した場合には、前記一般式(2)で示される融解性のアダマンタノール誘導体に変換することが出来る。

【0034】なお、前記一般式(2)中の $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ に対応しており、前記一般式(2)中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、或いは(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、 R^4 又は R^5 の何れか一方は、低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、又は(トリ低級アルキル)シリルオキシ基であり、他方は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、 R^6 は、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基である。

【0035】ここで、上記の低級アルキルカルボニルオキシ基、低級アルキルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、(置換)ベンジルオキシ基、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基、或いは(トリ低級アルキル)シリ

ルオキシ基は、アダマンタノール等とアルコール反応性化合物(又はアルコキシド反応性化合物)との反応により導入された基である。

【0036】上記低級アルキルカルボニルオキシ基としては、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ等の炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。また、上記低級アルキルオキシメトキシ基としては、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロボキシメトキシ基、ブトキシメトキシ基、ペントキシメトキシ基、ヘキサノキシメトキシ基等の炭素数1～6のアルキルオキシメトキシ基が挙げられる。さらに、上記(置換)ベンジルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、2-メチルベンジルオキシ基、4-ターシャリーブチルベンジルオキシ基等の非置換または炭素数1～6のアルキル基で置換されたベンジルオキシ基が挙げられ、上記低級アルキルオキシカルボニルオキシ基としては、メトキシカルボニルオキシ基、ターシャリーブトキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数1～6のアルキルオキシカルボニルオキシ基が、(トリ低級アルキル)シリルオキシ基としては、トリメチルシリルオキシ基、ジメチルターシャリーブチルシリルオキシ基等、炭素数1～6のアルキル基で置換されたトリアルキルシリルオキシ基がそれぞれ挙げられる。

【0037】本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法では、上記のようにして得られた融解性のアダマンタノール誘導体を蒸留により精製する。原料のアダマンタノール等は昇華性もしくは非融解性であるためそのままでは蒸留により精製することは出来ないが、融解性を有する誘導体に変換することにより蒸留による精製が可能となる。

【0038】この時の蒸留条件は、95%以上、好ましくは99%の高純度化が計れるように、使用する融解性のアダマンタノール誘導体の沸点等に応じて適宜決定すればよい。例えば、沸点が常圧で150度を超える場合には、適宜減圧度を調整し、また、精留塔を用いる事により、95%以上の高純度のアダマンタノール誘導体を得られる。

【0039】本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法に於いては、上記の蒸留操作によって精製された融解性アダマンタノール誘導体を対応する昇華性アダマンタノールに変換する。

【0040】この時の変換方法は、融解性アダマンタノール誘導体の種類によって公知の方法を用いることができる。例えば融解性アダマンタノール誘導体が低級アルキルカルボニルオキシ基を持つ場合、酸または塩基による加水分解、あるいは酸または塩基を触媒とするエステル交換等によって昇華性アダマンタノールに変換できる。また、融解性アダマンタノール誘導体が低級アルキ

ルオキシメトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を持つ場合には酸触媒による加水分解やアセタール交換反応等により、(置換)ベンジルオキシ基を持つ場合にはラネーニッケルやパラジウムカーボン等を触媒とする水素添加等により、低級アルキルオキシカルボニルオキシ基を持つ場合には酸または塩基による加水分解等により、(トリ低級アルキル)シリルオキシ基を持つ場合には酸触媒による加水分解やフッ素アニオンを用いる方法等によって、それぞれ昇華性アダマンタノールに変換できる。

【0041】変換後、反応液から昇華性アダマンタノールを回収するには、一般的な方法を用いることができる。例えば反応液をエーテルやクロロホルムなどの有機溶媒で抽出し、溶媒を留去する事により95%以上の純度の昇華性アダマンタノールを回収することができる。さらに再結晶等の精製手段を組み合わせれば、より高純度の昇華性アダマンタノールが得られることは言うまでもない。

【0042】本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法により得られた昇華性アダマンタノールは、例えば95%以上の高純度であるため、半導体レジスト用のアダマンチル(メタ)アクリレート(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化物とを反応させることにより好適に行うことが出来る。

【0043】アダマンチル(メタ)アクリレートの製造は、本発明の昇華性アダマンタノールの製造方法により得られた昇華性アダマンタノールと(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化物とを反応させることにより好適に行うことが出来る。

【0044】これら反応は、アルコールとして上記のアダマンタノールを用いる点を除けば、通常のアルコールを用いた(メタ)アクリレートの合成方法と特に変わる点はなく、例えば(メタ)アクリル酸との反応は、次のようにして行うことが出来る。

【0045】即ち、ジシクロヘキシルカルボジイミドに代表されるような脱水縮合剤を用い、0度から60度の温度で3~24時間反応する事により行うことが出来る。

【0046】また、(メタ)アクリル酸エステルとの反応は、酸または塩基触媒を用い、0度から120度の温度で3時間から48時間反応する事により行うことが出来る。この時使用できる(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、平衡反応を偏らせるために、メチルエステルを用いてメタノールを共沸で除いたり、イソプロペニルエステル等のビニルエステルを用いるのが好適である。

【0047】また、(メタ)アクリル酸の無水物、又は(メタ)アクリル酸ハロゲン化物との反応は、ピリジンやトリエチルアミン、メチルモルホリンのような三級アミンの共存下、-20度から120度の温度で1時間か

ら24時間反応する事により行うことができる。

【0048】このようにして得られたアダマンチル(メタ)アクリレートは、重合して半導体レジストとした場合、ドライエッチング耐性に優れているという特徴を有する。

【0049】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに詳細に述べるが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0050】実施例1

アダマンタンの酸化で得た2-アダマンタノンとメチルリチウムとを反応させて得た粗製(75%、不純物としてアダマンタン、2-アダマンタノンおよびポリマーを含む)2-メチル-2-アダマンタノールをテトラヒドロフランに溶解し、2当量のピリジン、触媒量のジメチルホルムアミドを加え、さらに2当量の塩化アセチルを加えて60℃で3時間攪拌した。冷却後エーテルを加え、5%水酸化ナトリウム水溶液、10%塩酸、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して粗製2-アセトキシ-2-メチルアダマンタンを得た。これを減圧蒸留によって精製2-アセトキシ-2-メチルアダマンタンとした後、2当量の水酸化カリウムのメタノール溶液に溶解し、60℃で6時間攪拌した。メタノールを減圧留去した後にエーテルを加え、水、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して精製2-メチル-2-アダマンタノールを得た。内部標準物質(イソフタル酸ジメチル)を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は99%以上であった。

【0051】実施例2

アダマンタンの酸化で得た2-アダマンタノンとメチルリチウムとを反応させて得た粗製(75%、不純物としてアダマンタン、2-アダマンタノンおよびポリマーを含む)2-メチル-2-アダマンタノールをテトラヒドロフランに溶解し、2当量のピリジンと2当量のトリメチルシリルクロリドを加えて室温で一晩攪拌した。トルエンを加え、5%水酸化ナトリウム水溶液、水、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して粗製2-トリメチルシリルオキシ-2-メチルアダマンタンを得た。これを減圧蒸留によって精製2-トリメチルシリルオキシ-2-メチルアダマンタンとした後、触媒量の塩酸を含むメタノールに溶解して室温で一晩攪拌した。メタノールを減圧留去した後にエーテルを加え、水、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して精製2-メチル-2-アダマンタノールを得た。内部標準物質(イソフタル酸ジメチル)を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は99%以上であった。

【0052】実施例3

アダマンタンの酸化で得た粗製(60%、不純物としてアダマンタンおよびポリマーを含む)2-アダマンタノ

ンをテトラヒドロフランに溶解し、当量のメチルリチウムを加えてリチウム 2-メチル-2-アダマンタノキシドとし、続いて2当量の塩化アセチルを加えて60℃で3時間反応させた。冷却後トルエンを加え、5%水酸化ナトリウム水溶液、10%塩酸、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して粗製2-アセトキシ-2-メチルアダマンタンを得た。これを減圧蒸留によって精製2-アセトキシ-2-メチルアダマンタンとした後、2当量の水酸化カリウムのメタノール溶液に溶解し、60℃で6時間攪拌した。メタノールを減圧留去した後にトルエンを加え、水、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して精製2-メチル-2-アダマンタノールを得た。内部標準物質（イソフタル酸ジメチル）を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は99%以上であった。

【0053】実施例4

アダマンタンの酸化で得た粗製（60%、不純物としてアダマンタンおよびポリマーを含む）2-アダマンタノンをテトラヒドロフランに溶解し、1.1当量のメチルマグネシウムブロミドを加えてマグネシウム 2-メチル-2-アダマンタノキシド ブロミドとし、続いて2当量のトリメチルシリルクロリドを加え、さらに1当量のピリジンを加えて40℃で16時間反応させた。冷却後エーテルを加え、5%水酸化ナトリウム水溶液、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去して粗製2-トリメチルシリルオキシ-2-メチルアダマンタンを得た。これを減圧蒸留によって精製2-トリメチルシリルオキシ-2-メチルアダマンタンとした後、メタノールに溶解し、25℃で18時間攪拌した。メタノールを減圧留去して精製2-メチル-2-アダマンタノールを得た。内部標準物質（イソフタル酸ジメチル）を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は9

9%以上であった。

【0054】比較例1

実施例1で使用したのと同じ粗製（75%）2-メチル-2-アダマンタノールをトルエンに溶解し、ヘキサンを加えて結晶化させた。内部標準物質（イソフタル酸ジメチル）を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は78%であった。

【0055】比較例2

実施例1で使用したのと同じ粗製（75%）2-メチル-2-アダマンタノールを昇華精製した。内部標準物質（イソフタル酸ジメチル）を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は85%であった。

【0056】実施例5

実施例4で得られた精製2-メチル-2-アダマンタノールをヘキサンに分散させ、過剰量のメタクリル酸メチルを加え、さらに触媒量のカリウム ターシャリーブトキシドを加えて還流した。精留塔とディーンスターク型脱水装置を用い、留出するメタノールを除きながら6時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、水、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を減圧留去してメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを得た。内部標準物質（イソフタル酸ジメチル）を用いたガスクロマトグラフによる定量により、純度は99%以上であった。

【0057】

【発明の効果】本発明により、これまで精製が困難であった昇華性アダマンタノールを容易に精製することが可能になり、高純度のアダマンタノールを効率よく製造することが可能となった。さらには、高純度のアダマンタノールを使用して、半導体用レジスト材料としての用途が期待される高純度アダマンチル（メタ）アクリレートも容易に得ることが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
)

識別記号

F I

ターマコード' (参考

C 0 7 C 67/14
69/54

C 0 7 C 67/14
69/54

B